

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 08-143588

(43)Date of publication of application : 04.06.1996

(51)Int.Cl.

C07H 5/06

A61K 7/00

A61K 7/48

C07H 13/02

(21)Application number : 06-314164

(71)Applicant : KOSE CORP

(22)Date of filing : 24.11.1994

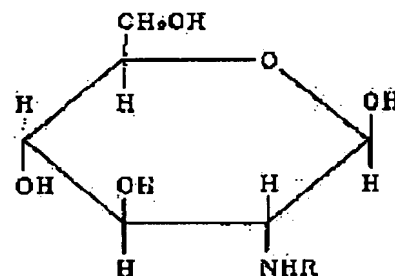
(72)Inventor : SUZUKI TOMEYOSHI
SHIMIZU TORU

(54) GLUCOSAMINE DERIVATIVE AND COSMETIC CONTAINING THE SAME

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a new compound useful as a raw material for cosmetics, excellent in film strength and dryability and also adhesion and durability, by esterification of glucosamine and/or N-acetylglucosamine with specific organic acid(s).

CONSTITUTION: This glucosamine derivative (e.g. N-acetylglucosamine benzoic ester) is obtained by esterification of glucosamine and/or N-acetylglucosamine of the formula (R is H or acetyl) with organic acid(s) essentially comprising benzoic acid and/or phthalic acid. Specifically, this derivative is obtained, for example, by reaction (esterification) between N-acetylglucosamine and benzoic anhydride in the presence of 4-dimethylaminopyridine as catalyst in DMF at 80° C for 3h.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 28.03.2001

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3760287

[Date of registration] 20.01.2006

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-143588

(43) 公開日 平成 8 年 (1996) 6 月 4 日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 7 H 5/06				
A 6 1 K 7/00		F		
		7/48		
C 0 7 H 13/02				

審査請求 未請求 請求項の数 3 F D (全 9 頁)

(21) 出願番号	特願平6-314164	(71) 出願人	000145862 株式会社コーセー 東京都中央区日本橋3丁目6番2号
(22) 出願日	平成6年(1994)11月24日	(72) 発明者	鈴木 留佳 東京都北区栄町48番18号 株式会社コーセー 一研究所内
		(72) 発明者	清水 徹 東京都北区栄町48番18号 株式会社コーセー 一研究所内

(54) 【発明の名称】 グルコサミン誘導体及びそれを含有する化粧品

(57) 【要約】

【構成】 グルコサミン及び／又はN-アセチルグルコサミンと有機酸とのエステルにおいて、その有機酸が安息香酸及び／又はフタル酸を必須成分とすることを特徴とするグルコサミン誘導体並びにそれを含有する化粧品。

【効果】 本発明のグルコサミン誘導体は、優れた皮膚特性を有し、化粧料用原料として有益なものである。さらに、このグルコサミン誘導体を含有する化粧料は、皮膚形成性に優れ、皮膚の耐水性、耐油性及び付着性が良好で、使用感に優れたものである。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 グルコサミン及び／又はN-アセチルグルコサミンと有機酸とのエステルにおいて、その有機酸が安息香酸及び／又はフタル酸を必須成分とすることを特徴とするグルコサミン誘導体。

【請求項2】 有機酸が安息香酸及び／又はフタル酸を必須成分とし、さらに炭素数1～22の脂肪酸を含有することを特徴とする請求項1記載のグルコサミン誘導体。

【請求項3】 請求項1又は2のいずれかに記載のグルコサミン誘導体を含有することを特徴とする化粧品。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は新規なグルコサミン誘導体及びそれを含有する化粧品に関し、さらに詳細には、皮膚強度、乾燥性に優れ、かつ、良好な付着性及び耐久性を有するグルコサミン誘導体及びそれを含有する化粧品に関する。

【0002】

【従来の技術】従来、皮膚形成能を有する化粧品としては美爪料、マスカラ、アイライナー等が知られている。これらは、爪や皮膚上で皮膚を形成し、化粧効果を演出している。例えば、美爪料には皮膚形成剤、溶剤、可塑性剤、樹脂、顔料などが、また、マスカラ、アイライナーには合成エマルジョン、油剤、顔料、界面活性剤等が使用性、機能性を考慮して種々配合されていた。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、美爪料の主たる皮膚形成剤として使用されているニトロセルロースは、皮膚の硬さ、乾燥性には優れるものの、反面、付着性、耐久性に劣るものであった。それらの欠点を改良するために、種々の可塑性剤や樹脂を組み合わせさせて配合しているが、未だに充分満足するものは得られなかった。また、マスカラ、アイライナーなどに合成エマルジョンを用いた場合、乾燥速度や耐水性、塗膜強度、付着性などのバランスをとるのが困難であり、使用性、機能性共に満足の出来るものが望まれていた。

【0004】

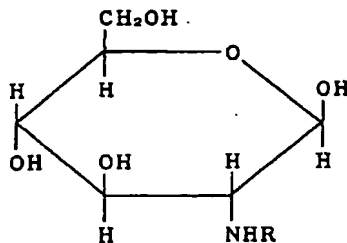
【課題を解決するための手段】上記実情に鑑み、本発明者らは鋭意研究の結果、グルコサミン及び／又はN-アセチルグルコサミンを特定化合物でエステル化することにより、化粧品原料として有用なグルコサミン誘導体を得られることを見出し、本発明を完成するに至った。すなわち本発明は、グルコサミン及び／又はN-アセチルグルコサミンと、安息香酸及び／又はフタル酸を必須成分とする有機酸とのエステルよりなるグルコサミン誘導体及びそれを含有する化粧品の提供に関する。以下、詳細に説明する。

【0005】本発明で用いられるグルコサミン及びN-アセチルグルコサミンは下記化学式で示されるアミノ糖

の一種である。

【0006】

【化1】



【0007】【式中、RはH又はアセチル基（-COC₂H₅）である。】

【0008】一方、上記グルコサミン及び／又はN-アセチルグルコサミンとエステル化する有機酸としては、安息香酸又はフタル酸を必須とし、用途に応じて選択又は組み合わせる用いることができる。

【0009】また、必須成分である上記安息香酸又はフタル酸に加えて、さらに炭素数1～22の脂肪酸を組み合わせる有機酸とのエステルとしても良い。炭素数1～22の脂肪酸はその目的や用途に応じて適宜選択することが出来、飽和、不飽和、直鎖状、側鎖状のいずれであっても良く、二種以上を組み合わせる使用することもできる。かかる脂肪酸としては、例えば、酢酸、2-エチルヘキサン酸、カプリン酸、ラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、オレイン酸、リノレン酸、リノール酸等が挙げられる。

【0010】これらのエステル化反応は、通常のエステル類の合成方法に従い実施することが出来、例えば、グルコサミン及び／又はN-アセチルグルコサミンを溶媒中で加熱溶解し、それに安息香酸及び／又はフタル酸並びに必要な炭素数1～22の脂肪酸のハロゲン化合物もしくは無水物及び適宜触媒を加えて反応を行うことにより実施される。

【0011】以上のようにして得られた反応生成物をさらに必要に応じて洗浄、抽出、再結晶などの手段で精製することにより、目的とするグルコサミン誘導体を得ることができる。

【0012】本発明のグルコサミン誘導体を化粧品に配合する場合、その配合量は特に限定されないが、全組成の0.01～80重量%（以下、単に「%」で示す）、特に0.1～50%とすることが好ましく、また二種以上を組み合わせる配合することも可能である。

【0013】本発明のグルコサミン誘導体を配合する化粧品は皮膚を形成するタイプが好ましく、例えば美爪料、マスカラ、アイライナー等が挙げられる。剤型は特に限定されず、液状、乳液状、クリーム状、ゲル状等種々の形態に配合することが出来る。

【0014】また、本発明の化粧品には化粧品成分として一般に使用されている界面活性剤、油剤、粉体、樹

脂、溶剤、可塑剤、アルコール類、高分子物質、増粘剤、防腐剤、保湿剤、殺菌剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、美容剤、染料、香料等の成分を本発明の効果を損なわない範囲で任意に配合することが出来る。

【0015】

【実施例】以下に実施例を挙げて本発明をさらに説明するが、本発明はこれら実施例に何等限定されるものではない。

【0016】製造例1 N-アセチルグルコサミン安息香酸エステルの合成

N-アセチルグルコサミン5g、無水安息香酸21g及び触媒として4-ジメチルアミノピリジン1gをN、N-ジメチルホルムアミド（以下、「DMF」と示す）100gに添加し、攪拌しながら80℃に加熱して3時間反応させた。反応終了後、反応液を過剰量の水に注いで生成物を洗浄した後、これを酢酸エチルで抽出し、さらに希アルカリ水溶液及び水で洗浄した。酢酸エチル層を脱水後、酢酸エチルを留去して白色粉末状のN-アセチルグルコサミン安息香酸エステル8.7gを得た。なお、このものの置換度は3.2であった。製造例1のIRチャートを図1に示す。

【0017】製造例2 グルコサミンフタル酸・酢酸混合エステルの合成

グルコサミン5g、無水フタル酸9g、無水酢酸6g及び触媒として4-ジメチルアミノピリジン1gをDMF100gに添加し、攪拌しながら80℃に加熱して3時間反応させた。反応終了後、反応液を製造例1と同様に後処理して白色粉末状のグルコサミンフタル酸・酢酸混合エステル13.8gを得た。なお、このものの置換度

は2.9であった。

【0018】製造例3 N-アセチルグルコサミン安息香酸・パルミチン酸混合エステル

N-アセチルグルコサミン5g及び触媒としてピリジン15gをDMF100gに添加し、攪拌しながら80℃に加熱し、ベンゾイルクロライド10g及びパルミチン酸クロライド6.5gを滴下して3時間反応させた。反応終了後、過剰量の水に反応液を注いで生成物を洗浄した後、温メタノールで洗浄した。次にこれを酢酸エチルで抽出後、希塩酸、希アルカリ水溶液及び水で洗浄し、脱水した後酢酸エチルを留去して白色粉末状のN-アセチルグルコサミン安息香酸・パルミチン酸混合エステル9.2gを得た。なお、このものの置換度は2.8であった。

【0019】製造例4 グルコサミン安息香酸・2-エチルヘキサン酸混合エステル

グルコサミン5g及び触媒としてピリジン15gをDMFに添加し、攪拌しながら80℃に加熱し、ベンゾイルクロライド14g及び2-エチルヘキサン酸クロライド2gを滴下して3時間反応させた。反応終了後、反応液を製造例3と同様に後処理して白色粉末状のグルコサミン安息香酸・2-エチルヘキサン酸混合エステル11.4gを得た。なお、このものの置換度は3.1であった。

【0020】（評価）下記表に示す組成の実施例1～5及び比較例1～3の美爪料を製造し、官能評価及び皮膚特性評価を行った。

【0021】

【表1】

(評価) (内容)

◎: 薄膜が正方形できれいに残る。

○: 薄膜がほとんど正方形で残る。

△: 薄膜が不定形となる。

*×: 薄膜のめくれ、損傷が著しい。

上記各試験方法によって得られた結果を表2に示す。

【0026】

* 【表2】

	実施例					比較例		
	1	2	3	4	5	1	2	3
塗布のしやすさ	◎	◎	◎	◎	◎	◎	○	○
乾きの速さ	◎	◎	○	○	◎	◎	○	○
光沢	○	○	○	○	○	△	○	○
もちの良さ	◎	◎	◎	◎	◎	×	△	○
耐水性	◎	○	◎	◎	◎	×	△	○
耐油性	◎	◎	○	○	◎	×	○	○
クロスハット試験	◎	◎	◎	◎	◎	×	△	△

【0027】上記結果からも明らかなように、本発明品 ※た。

のグルコサミン誘導体を配合した美爪料は優れた官能特 20 【0028】

性を有し、皮膚の耐水、耐油性及び付着性も良好であっ※

実施例6 美爪料

(成分)

(%)

1. ニトロセルロース	12.0
2. アルキッド樹脂	4.0
3. アクリル樹脂	3.0
4. シリコーン系グラフト共重合体	2.0
5. グルコサミン誘導体(製造例1)	4.0
6. クエン酸アセチルトリブチル	3.0
7. d l-カンフル	0.5
8. 有機性ベントナイト	1.5
9. イソプロパノール	5.0
10. 酢酸ブチル	27.0
11. 酢酸エチル	9.0
12. ブタノール	3.0
13. トルエン	残量
14. 色材	適量

【0029】(製造方法)成分1~13を混合溶解し、★例6は、塗布し易く、かつ乾きの速い美爪料であった。

成分14を添加して均一に混合して美爪料を得る。実施★ 【0030】

実施例7 美爪料

(成分)

(%)

1. ニトロセルロース	15.0
2. アルキッド樹脂	4.0
3. シュエクロースベンゾエート	2.0
4. グルコサミン誘導体(製造例2)	4.0
5. グルコサミン誘導体(製造例3)	3.0
6. クエン酸アセチルトリエチル	5.0
7. d l-カンフル	0.5
8. 有機性ベントナイト	1.5
9. イソプロパノール	5.0

(成分)	実 施 例					比 較 例		
	1	2	3	4	5	1	2	3
1. ニトロセルロース	15.0	15.0	15.0	15.0	15.0	15.0	15.0	15.0
2. ケルチン誘導体 (製造例1)	4.0	—	—	—	2.0	—	—	—
3. ケルチン誘導体 (製造例2)	—	4.0	—	—	—	—	—	—
4. ケルチン誘導体 (製造例3)	—	—	4.0	—	2.0	—	—	—
5. ケルチン誘導体 (製造例4)	—	—	—	4.0	—	—	—	—
6. シュクロースベンゾレート	—	—	—	—	—	—	4.0	—
7. シュクロースアセトイソブチレート	—	—	—	—	—	—	—	4.0
8. ケン酸アギトリブチル	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0
9. dl-カンフル	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
10. 有機性ベンツナイト	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
11. イソブチルアルコール	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
12. 酢酸ブチル	27.0	27.0	27.0	27.0	27.0	27.0	27.0	27.0
13. 酢酸エチル	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0
14. ブタノール	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0
15. トルエン	残量	残量	残量	残量	残量	残量	残量	残量
16. 色材	適量	適量	適量	適量	適量	適量	適量	適量

【0022】(製造方法) 成分1～15を混合溶解し、成分16を添加して均一に混合して美爪料を得る。

【0023】(評価方法)

1. 官能評価

専門評価パネル15名により、「塗布のしやすさ」、「乾きの速さ」、「光沢」、「もちの良さ」について5段階評価し、更にその平均点により判定した。

(評価) (内容)

- 5点 : 非常に良好
- 4点 : 良好
- 3点 : 普通
- 2点 : やや不良
- 1点 : 不良

(判定)

- ◎ : 平均点4.5点以上
- : 平均点4.0点以上4.5点未満
- △ : 平均点3.0点以上4.0点未満

× : 平均点3.0点未満

【0024】2. 耐水性・耐油性試験

ナイロン板上に6ミルのドクターブレードを用いて上記美爪料の薄膜を形成した。これを自然乾燥させたナイロン板を試験サンプルとして、耐水性は水に、耐油性は人工皮脂に各々10分間浸してその膜状態を観察した。評価基準は以下に示す。

(評価) (内容)

- ◎ : 強い耐性を示し、非常に良好である。
- : 耐性を示し、良好である。
- △ : やや剥離の傾向がみられる。
- × : 明らかに剥離、膨潤等の膜状態の変化がみられる。

【0025】3. クロスカット試験

上記2の試験と同様に調製した試験サンプルを用いて、一般の塗料の付着性評価で用いられているクロスカット試験(1mm×1mmで100個の碁盤目を作成)を実施した。評価基準は以下に示す。

9	10
10. 酢酸ブチル	27.0
11. 酢酸エチル	9.0
12. ブタノール	3.0
13. トルエン	残量
14. 色材	適量

【0031】（製造方法）成分1～13を混合溶解し、成分14を添加して均一に混合して美爪料を得る。実施例7は、塗布し易く、さらにもちが良好で、耐水・耐油*

* 性にも優れた美爪料であった。

【0032】

実施例8 マスカラ

(成分)	(%)
1. マイクロクリスタリンワックス	8.0
2. カルナウバワックス	6.0
3. デキストリン脂肪酸エステル	5.0
4. シリコーン系グラフト共重合体	4.0
5. グルコサミン誘導体（製造例3）	2.0
6. 有機性ペントナイト	1.5
7. 無水ケイ酸	1.5
8. プロピレンカーボネート	0.5
9. 低沸点イソパラフィン系炭化水素油	残量
10. 色材	適量

【0033】（製造方法）成分1～10を加熱混合して均一に溶解した後、三本ローラーにて混練し、マスカラを得る。実施例8は皮膜形成性に優れ、乾きが速く、も※

※ ちの良いマスカラであった。

【0034】

実施例9 アイライナー

(成分)	(%)
1. アクリル酸エチル・メタクリル酸メチル共重合体エマルジョン	25.0
2. ステアリン酸	5.0
3. セタノール	0.5
4. ミツロウ	0.5
5. グルコサミン誘導体（製造例4）	2.0
6. セスキオレイン酸ソルビタン	0.5
7. モノオレイン酸ポリオキシエチレンソルビタン（20E.O.）	0.5
8. 色材	適量
9. トリエタノールアミン	0.5
10. 防腐剤	適量
11. 精製水	残量

【0035】（製造方法）

A：成分2～7を加熱溶解する。

B：成分8～11を加熱溶解する。

C：AにBを添加して乳化混合し、成分1を添加して混合した後冷却してアイライナーを得る。

実施例9は、皮膜形成性に優れ、伸びが良く、耐水性及び耐油性に優れたものであった。

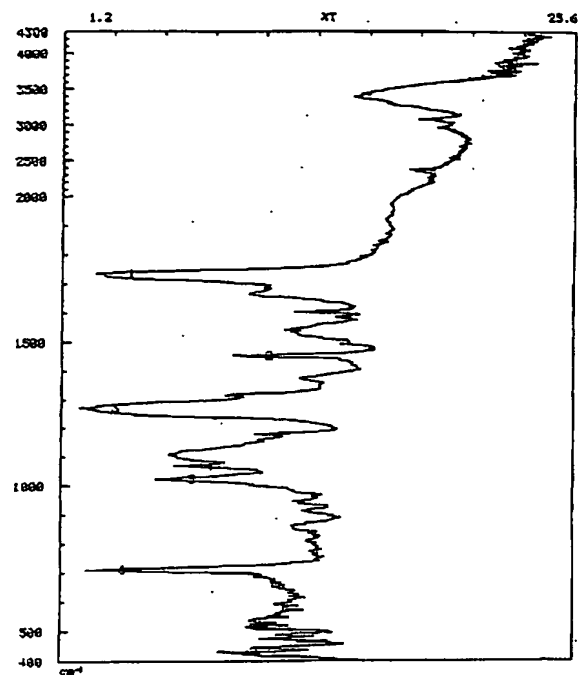
【0036】

40 【発明の効果】本発明品のグルコサミン誘導体は優れた皮膜特性を有し、化粧料用原料として有益なものである。さらに、このグルコサミン誘導体を含有する化粧料は、皮膜形成性に優れ、皮膜の耐水性、耐油性及び付着性が良好で、使用感に優れるものである。

【図面の簡単な説明】

【図1】製造例1のIRチャートである。

【図1】



【手続補正書】

【提出日】平成7年6月27日

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0021

【補正方法】変更

【補正内容】

【0021】

【表1】

(%)

(成分)	実 施 例					比 較 例		
	1	2	3	4	5	1	2	3
1.ニトロセルローズ	15.0	15.0	15.0	15.0	15.0	15.0	15.0	15.0
2.グルコサミン誘導体（製造例 1）	4.0	—	—	—	2.0	—	—	—
3.グルコサミン誘導体（製造例 2）	—	4.0	—	—	—	—	—	—
4.グルコサミン誘導体（製造例 3）	—	—	4.0	—	2.0	—	—	—
5.グルコサミン誘導体（製造例 4）	—	—	—	4.0	—	—	—	—
6.シュークロースヘンツェート	—	—	—	—	—	—	4.0	—
7.シュークロースアセチルトリブチル	—	—	—	—	—	—	—	4.0
8.クエン酸アセチルトリブチル	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0
9.dl-カンフル	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
10.有機性ペントナイト	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
11.イソプロパノール	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
12.酢酸ブチル	27.0	27.0	27.0	27.0	27.0	27.0	27.0	27.0
13.酢酸イソブチル	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0
14.ブタノール	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0
15.トリエチル	残量	残量	残量	残量	残量	残量	残量	残量
16.色材	適量	適量	適量	適量	適量	適量	適量	適量

【手続補正 2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0028

*【補正方法】変更

【補正内容】

*【0028】

実施例 6 美爪料

(成分)

(%)

1. ニトロセルローズ	12.0
2. アルキッド樹脂	4.0
3. アクリル樹脂	3.0
4. アクリル-シリコン系グラフト共重合体*	2.0
5. グルコサミン誘導体（製造例 1）	4.0
6. クエン酸アセチルトリブチル	3.0
7. dl-カンフル	0.5
8. 有機性ペントナイト	1.5
9. イソプロパノール	5.0
10. 酢酸ブチル	27.0

【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載

【部門区分】第3部門第2区分

【発行日】平成13年11月13日(2001. 11. 13)

【公開番号】特開平 8-143588

【公開日】平成8年6月4日(1996. 6. 4)

【年通号数】公開特許公報 8-1436

【出願番号】特願平 6-314164

【国際特許分類第7版】

C07H 5/06

A61K 7/00

7/48

C07H 13/02

【F I】

C07H 5/06

A61K 7/00

F

7/48

C07H 13/02

【手続補正書】

【提出日】平成13年3月28日(2001. 3. 2

* 【補正対象項目名】0028

8)

【補正方法】変更

【手続補正1】

【補正内容】

【補正対象書類名】明細書

* 【0028】実施例6 美爪料

(成分)

(%)

1. ニトロセリロース	12.0
2. アルキッド樹脂	4.0
3. アクリル樹脂	3.0
4. アクリル-シリコン系グラフト共重合体*	2.0
5. グルコサミン誘導体(製造例1)	4.0
6. クエン酸アセチルトリブチル	3.0
7. d l-カンフル	0.5
8. 有機性ベントナイト	1.5
9. イソプロパノール	5.0
10. 酢酸ブチル	27.0
11. 酢酸エチル	9.0
12. ブタノール	3.0
13. トルエン	残量
14. 色材	適量

* K P-540 (信越化学工業社製)

【手続補正2】

※ 【補正方法】変更

【補正対象書類名】明細書

【補正内容】

【補正対象項目名】0032

※ 【0032】実施例8 マスカラ

(成分)

(%)

1. マイクロクリスタリンワックス	8.0
2. カルナウバワックス	6.0
3. デキストリン脂肪酸エステル	5.0
4. アクリル-シリコン系グラフト共重合体*	4.0
5. グルコサミン誘導体(製造例3)	2.0
6. 有機性ベントナイト	1.5

11. 酢酸エチル	9.0
12. ブタノール	3.0
13. トルエン	残量
14. 色材	適量

*KP-504 (信越化学工業社製)

【手続補正3】

*【補正方法】変更

【補正対象書類名】明細書

【補正内容】

【補正対象項目名】0032

*【0032】

実施例8 マスカラ

(成分)

(%)

1. マイクロクリスタリンワックス	8.0
2. カルナウバワックス	6.0
3. デキストリン脂肪酸エステル	5.0
4. <u>アクリル-シリコン系グラフト共重合体*</u>	4.0
5. グルコサミン誘導体 (製造例3)	2.0
6. 有機性ベントナイト	1.5
7. 無水ケイ酸	1.5
8. プロピレンカーボネート	0.5
9. 低沸点イソパラフィン系炭化水素油	残量
10. 色材	適量

*KP-504 (信越化学工業社製)

特開平 8-143588

7. 無水ケイ酸
8. プロピレンカーボネート
9. 低沸点イソパラフィン系炭化水素油
10. 色材
*KP-540 (信越化学工業社製)

1. 5

0. 5

残量

適量